

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213560

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/10	4 5 1			
C 3 0 B 29/16		7202-4G		
H 0 1 G 4/33		7924-5E	H 0 1 G 4/ 06	1 0 2
			H 0 1 L 27/ 04	C

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-253838

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(31) 優先権主張番号 1 9 9 4 2 5 1 9 3

(32) 優先日 1994年9月30日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 5 1 8 0 4

(32) 優先日 1995年1月28日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 鄭 一 燮

大韓民国 ソウル特別市 瑞草区 盤浦4
洞 50-6 サエ ソウル ヴィラ 501

(72) 発明者 柳 寅 敬

大韓民国 京畿道 水原市 勸善区 勸善
洞 韓孝アパート3-508

(72) 発明者 鄭 智 元

大韓民国 ソウル特別市 中区 貴鶴洞
2276番地 三日アパート 22-710

(74) 代理人 弁理士 小塩 豊

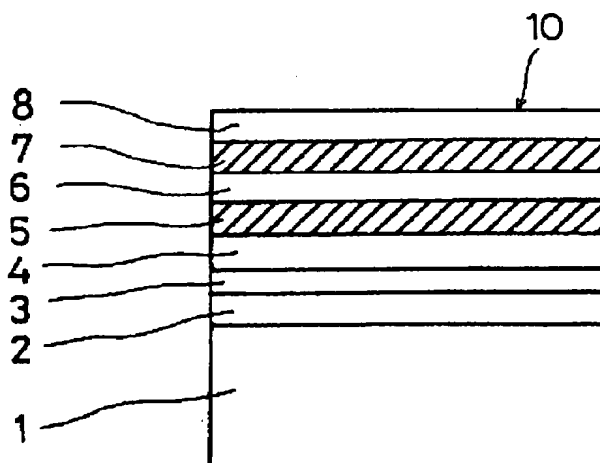
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体キャパシタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 履歴特性、残留分極 (P_r)、金属電極と伝導性酸化膜の接触性、抗電界 (E_c) 及び履歴曲線形態が優れている強誘電体キャパシタ及びその製造方法を提供することである。

【解決手段】 強誘電体キャパシタの製造に際して、S i O₂ / S i 基板1、2上に形成された金属電極3、4、8と強誘電体層6との界面に、強誘電体キャパシタの膜疲労及び漏洩電流特性を改善するために、酸化膜5、7を形成することである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 強誘電体キャパシタの製造に際して、 SiO_2/Si 基板上に形成された金属電極と強誘電体層との界面に、強誘電体キャパシタの膜疲労及び漏洩電流特性を改善するために、酸化膜を形成することを特徴とする強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項2】 前記酸化膜物質が RuO_{2-x} 、 IrO_{2-x} 及び RhO_{2-x} で構成された群から選択された一つであることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項3】 前記酸化膜形成工程がスパッタリング又はMOCVD工程により遂行されることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項4】 前記酸化膜の厚さが30nm～70nmであることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項5】 前記酸化膜が下部金属電極膜を蒸着した後に熱処理しなく、前記酸化膜を蒸着して下部金属電極とともに熱処理されることを特徴とする請求項1記載の強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項6】 前記熱処理工程が酸素雰囲気中で遂行されることを特徴とする請求項5記載の強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項7】 前記酸素雰囲気の酸素分圧が20%～40%であることを特徴とする請求項6記載の強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項8】 前記酸素分圧が20%～30%であることを特徴とする請求項7記載の強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項9】 強誘電体キャパシタにおいて、 SiO_2/Si 基板上に形成された金属電極との界面に、強誘電体キャパシタの膜疲労及び漏洩電流特性を改善するために、酸化膜が形成されたことを特徴とする強誘電体キャパシタ。

【請求項10】 前記酸化膜物質が RuO_{2-x} 、 IrO_{2-x} 及び RhO_{2-x} で構成された群から選択された一つであることを特徴とする請求項9記載の強誘電体キャパシタ。

【請求項11】 前記酸化膜の厚さが30nm～70nmであることを特徴とする請求項9記載の強誘電体キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は強誘電体キャパシタの製造方法に関するもので、詳しくは、強誘電体と金属電極との界面に酸化膜を被せて、強誘電体キャパシタの膜疲労現象と漏洩電流特性(leakage current)を改善し得る強誘電体キャパシタ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】強誘電体キャパシタは電荷の伝達のために伝導性のよい電極を必要とする。このような電極としては、金属電極又は伝導性酸化物電極が一般に使用されている。

【0003】金属電極の場合、一般に、Pt又はPt/Tiを使用しているが、金属電極と強誘電体との界面に蓄積される酸素空乏(oxygen vacancy)により空間電荷(space charge)領域が界面に形成される。このような空間電荷領域は線型キャパシタ特性を有するため、キャパシタの誘電特性が強誘電体より線型キャパシタである空間電荷により決定される。これは強誘電体の分極反転による膜疲労を急激に招来して電気的特性を低下させる問題点があった。

【0004】一方、金属電極の問題点として指摘された酸素空乏による空間電荷領域の形成を防止するために提示された RuO_2 のような伝導性酸化物電極の場合には、膜疲労現象はいくらか改善させることができた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、伝導性酸化物電極と強誘電体との界面に存在する欠陥状態(defect state)により電子の障壁高さ(barrier height)が小さくて漏洩電流が増加し、これによる情報貯蔵時間が短縮されるため、記憶素子に応用しにくい問題点があった。

【0006】

【発明の目的】従って、本発明の目的は前記問題点を改善するために薄い酸化膜を強誘電体と金属電極との間に形成して膜疲労現象を改善させ、白金電極の利点である漏洩電流特性をそのまま維持し得る多層構造電極の製造方式を採用している強誘電体キャパシタの製造方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は多層構造の強誘電体キャパシタを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための本発明の強誘電体キャパシタの製造方法は、強誘電体キャパシタの製造に際して、 SiO_2/Si 基板上に形成された金属電極と強誘電体層との界面に、強誘電体キャパシタの膜疲労及び漏洩電流特性を改善し得るように酸化膜を形成することにより構成される。

【0009】また、本発明の強誘電体キャパシタは、前記製造方法により製造されるものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を添付図面に基づいてより詳細に説明する。

【0011】本発明では、既存の金属電極が有している膜疲労現象の問題点と RuO_2 等の伝導性酸化物電極が有している漏洩電流特性の問題点を改善させ得るように、 RuO_{2-x} 、 IrO_{2-x} 及び RhO_{2-x} 等の物質でなった酸化膜を金属電極と強誘電体間の界面に薄

く蒸着して強誘電体キャパシタの電気的性質を調節している。ここで、酸化膜は強誘電体からの酸素空乏拡散を吸収し、強誘電体に貯蔵された電荷を帯電でないトンネリング (tunneling) 現象により金属電極に伝達し得るように容量性を有しない物質が選択される。

【0012】一方、本発明で適用している構造は現在研究中である電極の構造を少し変更して、各々の有する利点を取り合わせた形態を有する。従って、基本的な電極構造は多層構造で、現在のSi工程に大きい困難なしで適用できる。酸化膜の蒸着方法はスパッタリング又はMOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法が使用されるが、望ましくはスパッタリング法が優先的に使用される。

【0013】図1は本発明による多層構造の強誘電体キャパシタの概略断面図、図2(A)～図2(E)は本発明の強誘電体キャパシタの製造工程図であって、図面符号1はSi基板、2はSiO₂層、3はTi層、4、8はPt層、5、7は酸化膜、6は強誘電体層であり、10は強誘電体キャパシタである。

【0014】以下、前記図面に基いて本発明の強誘電体キャパシタの製造方法を工程順に説明する。

【0015】Si基板1上に分離されたSiO₂層2を薄膜で形成させた後、その上にTiとPtを蒸着してTi層3とPt層4を形成する(図2(A)参照)。ここで、Pt層4の形成時、通常に熱処理をしてもよい。しかし、熱処理しないことが後続工程で酸化膜とともに熱処理する場合に下部の金属電極と酸化膜の接触性を向上させ得るのでより望ましい。

【0016】Ti層3とPt層4のような金属膜を形成した後、スパッタリング又はMOCVD法を用いて約30nm～70nm厚さの薄い酸化膜5を形成させる(図2(B)参照)。又、酸化膜物質としては、RuO_{2-x}、IrO_{2-x}及びRhO_{2-x}で構成された群から選択され、望ましくはRuO₂、IrO₂又はRhO₂が選択される。

【0017】その上に約200nm～300nm厚さの強誘電体物質を形成して強誘電体層6を製作する(図2(C)参照)。その上に再びスパッタリング又はMOCVD法を用い、RuO_{2-x}、IrO_{2-x}及びRhO_{2-x}で構成された群から選択された酸化膜物質を使用して約30nm～70nm厚さの酸化膜7を形成する(図2(D)参照)。

【0018】最終的に、金属膜としてPt層8を形成して、本発明による強誘電体キャパシタ10の製作工程を完了する。

【0019】一方、本発明では金属電極と強誘電体間の界面に薄い酸化膜を被せる。これは強誘電体から拡散してくる酸素空乏を吸収して、界面に線型誘電物質特性を現す空間電荷領域形成を抑制する。又、金属電極が有し

ている漏洩電流特性を維持し得るように多層構造の電極を適用している。

【0020】電極工程順序は、Ptの接着性を増進させるため接着用としてTi層を薄く蒸着した後、電気伝導性がよく漏洩電流特性の優れたPt層を蒸着させる。その後、酸素空乏吸収用の薄い酸化膜を蒸着させる。この際、薄い酸化膜として必要な条件は先ず酸素空乏吸収効果が優れていなければならない、容量性を有しなければならない。電気伝導性を考慮して、酸化膜の厚さはトンネリングにより電子伝達できるように薄くなければならない。しかし、表面に欠陥ができるだけ少なく生じるように最小限の厚さが維持されるべきである。従って、トンネリングが可能であり表面欠陥を最小化し得る酸化膜の厚さは30nm～70nmが望ましく、40nm～60nmがより望ましい。

【0021】表面欠陥を減らす方法としては、酸化膜の熱処理時に酸素雰囲気又は酸素とアルゴンを適切な配合比で混合した雰囲気です得る。しかし、下部に積層された金属電極膜を熱処理させない時は、約20%～40%の酸素雰囲気を使用するのがより望ましい。これは酸化膜上に形成される強誘電体の培養性には大きい影響を及ぼさないが、分圧が40%を超過すると膜の亀裂が発生する問題点があり、20%より小さくなると酸化膜組成比に影響を及ぼして、酸素空乏を吸収し得る酸化膜の組成比が得られない問題点があるから望ましくない。より望ましくは20%～30%が適当である。現在考慮している酸化膜材料としては、酸素空乏効果が大きいRuO_{2-x}、伝導性のよいTiO_{2-x}、酸化雰囲気で安定し電子のトンネリング材料として多く使われるAl₂O_{3-x}等がある。その他、相違した強誘電体(PbTiO₃)を薄く蒸着して、酸素空乏吸収とトンネリングによる電荷伝達を可能にする方法もできる。

【0022】以下、実施例1～3に基づいて本発明を詳細に説明するが、これが本発明の範疇を限定するものではない。

【0023】

【実施例】

実施例1

本実施例を図2(A)～図2(E)を参照して説明する。

【0024】Si基板1上にSiO₂を約200nmの厚さにCVD方法で蒸着してSiO₂層2を形成した。

【0025】その上に約300Wの出力、約10mTorrの圧力、約100mmの基板距離で、蒸着時温度(Ts)と蒸着後加熱温度(Ta)を主変数としてTiとPtをそれぞれ20nm及び200nm厚さに蒸着して、Ti層3とPt層4でなった金属電極を製作した。

【0026】Ti層3とPt層4でなった金属電極を製作した後、O₂ガスとArガスを約4:1の比率で配合し約300℃に加熱した状態で反応性スパッタリングを

用いてRuO₂を蒸着して約30nm厚さの薄い酸化膜5を形成した。酸化膜を形成した後、望む組成を造るために酸素雰囲気下の約600℃で1時間熱処理した。

【0027】その後、約250nm厚さの強誘電体物質であるPZTをMOCVD法を用いて蒸着して強誘電体層6を製作した。その上に再び前記酸化膜形成工程と同様に約30nm厚さの酸化膜7を形成した。

【0028】最終的に、金属膜として、前記金属工程と同様にPt層8を形成して強誘電体キャパシタ10を製作した。

【0029】実施例2

前記酸化膜をRuO₂とし、金属電極を白金としてスパッタリング法で実験した。白金金属電極の工程条件もRuO₂酸化物結晶及び培養性に影響を及ぼし得るが、優先的に一つの場合について考慮する。下部電極として白金を直流マグネトロンスパッタリング方法で蒸着した。工程条件は、出力300W、圧力10mTorr、基板距離100mmで、蒸着時温度(Ts)は約200℃であった。厚さ約200nmに蒸着した後、熱処理はしなかった。以後、約200nmの白金膜上にRuO₂酸化膜を酸素ガスの分圧が約20%である状態で50nm厚さに蒸着した。蒸着後、PZT膜を蒸着する前にRuO₂の組成を安定化させ、ルテニウム金属を減らすために約550℃で約30分間熱処理した。PZTはスピコーティング(spin coating)方法を用いて約300nm厚さに蒸着し、蒸着後約650℃で約60分間熱処理し、その上に薄い酸化膜を前記酸化膜と同様な条件及び方法で蒸着した。最終的に、上部電極である白金を前記下部電極と同様な条件及び方法で蒸着して強誘電体キャパシタを製造した。

【0030】実施例3

酸素分圧が約40%であることと白金金属電極を蒸着しなかったことを除き実施例2と同じに製造した。

【0031】実施例1のような方法で製作した強誘電体キャパシタを使用してみた結果、従来の方法で製作された強誘電体キャパシタに比べて膜疲労現象を改善することができた。又、漏洩電流特性をそのまま維持することができた。

【0032】一方、本発明を使用して測定した膜疲労データは1MHzのパルスで測定した結果、約10¹¹サイクルまで膜疲労低下現象が観察されなかった。また、漏洩電流は約7×10⁻¹⁰ [A]で、RuO₂電極を使用した時(1×10⁻⁸ [A])に比べて向上された漏洩電流特性を現した。

【0033】従って、本発明によると、既存のPt電極の有していた膜疲労現象の問題点が改善でき、RuO₂電極が有していた漏洩電流特性の問題点が改善できる利点がある。

【0034】実施例2のように製造された強誘電体キャパシタから得た履歴曲線特性を図3に、疲労寿命を図4

に示した。先ず、履歴曲線の場合、図3に示したようにPt及びRuO₂電極で構成されたキャパシタから得られたものに比べて形状が正方形を現して、残留分極(P_r)値が大きく抗電界(E_c)が小さい特性が観察された。また、図4に示すように、疲労特性も10¹¹回まで分極値が大きく変わらなく維持された。電流-電圧測定から得られた漏洩電流値は5V入力電圧で10⁻⁹ A、単位面積当たり漏洩電流は4×10⁻⁶ A/cm²であった。

10 【0035】又、酸化膜の生成及び成長条件による誘電膜の培養性はX-線回折実験で測定して比較した。実施例2についてのものを図5に、実施例3についてのものを図6に示した。

【0036】図6で、Pt層のないRuO₂上に生成されたPZTは(110)面が主成長面であるが、RuO₂/Pt上に生成されたPZTは(100)面成分が大部分であり、(110)面は少ないことが分かる。又、RuO₂生成時、酸素の分圧はPZT膜の培養性に大きい影響を及ぼさないと判明される。しかし、酸素の量が過多すぎる時(40%以上)、RuO₂膜が亀裂され、それによりPZT膜形成の困難があるため20~30%の酸素量がより望ましい。

【0037】

【発明の効果】従って、本発明による多層構造電極膜強誘電体キャパシタの製造技術は従来の白金電極が有していた膜疲労現象を改善し、RuO₂電極が有していた漏洩電流特性を向上させる。又、従来のRuO₂又は白金電極より履歴特性、残留分極(P_r)、金属電極と伝導性酸化膜の接触性、抗電界(E_c)及び履歴曲線形態が優れている効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による多層構造の強誘電体キャパシタの概略断面図である。

【図2】本発明の強誘電体キャパシタの製造工程を図2(A)~図2(E)に分けて示す説明図である。

【図3】本発明による強誘電体キャパシタの履歴曲線の特性を示すグラフである。

【図4】本発明による強誘電体キャパシタの疲労寿命を示すグラフである。

40 【図5】本発明による強誘電体キャパシタのX-線回折パターン(20%O₂)を示すグラフである。

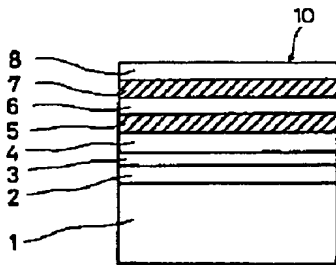
【図6】本発明による強誘電体キャパシタのX-線回折パターン(40%O₂)を示すグラフである。

【符号の説明】

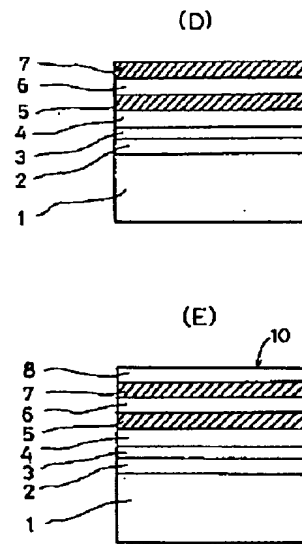
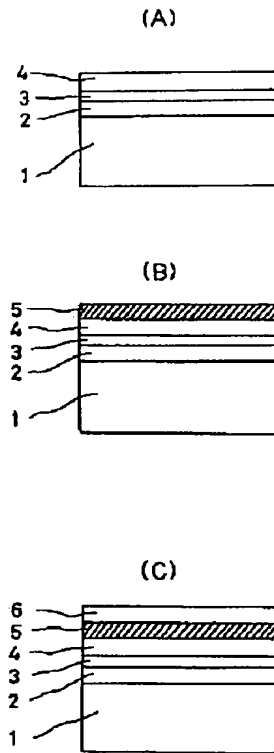
- 1 Si基板
- 2 SiO₂層
- 3 Ti層
- 4, 8 Pt層
- 5, 7 酸化膜
- 50 6 強誘電体層

10 強誘電体キャパシタ

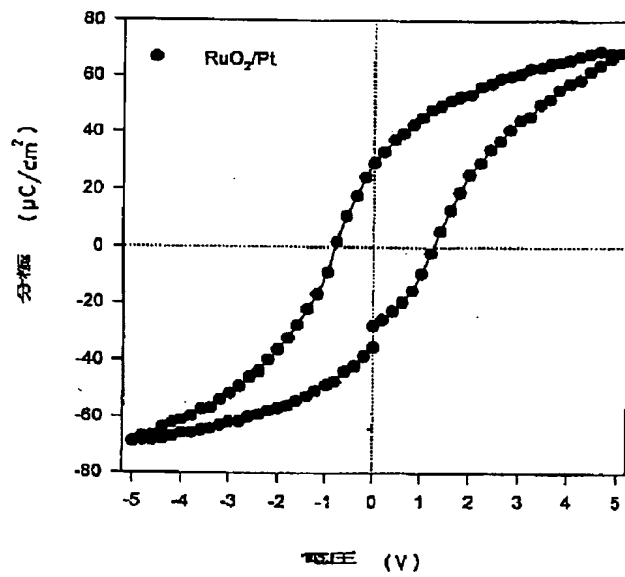
【図1】



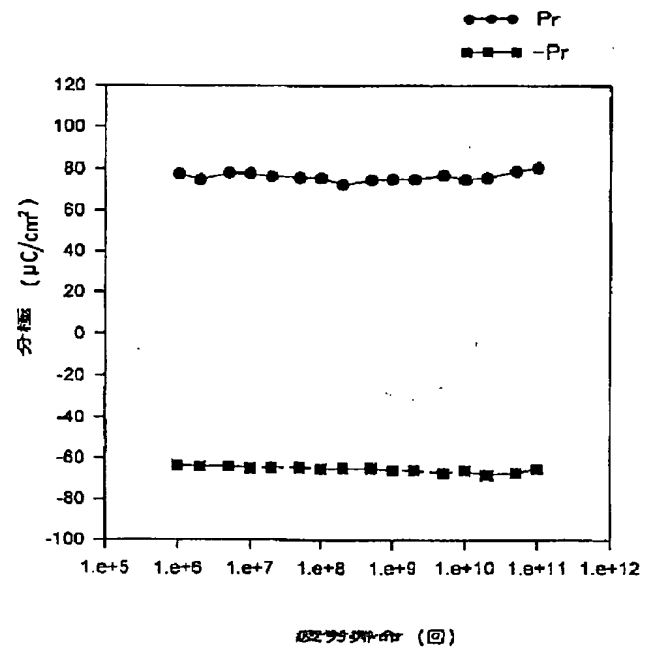
【図2】



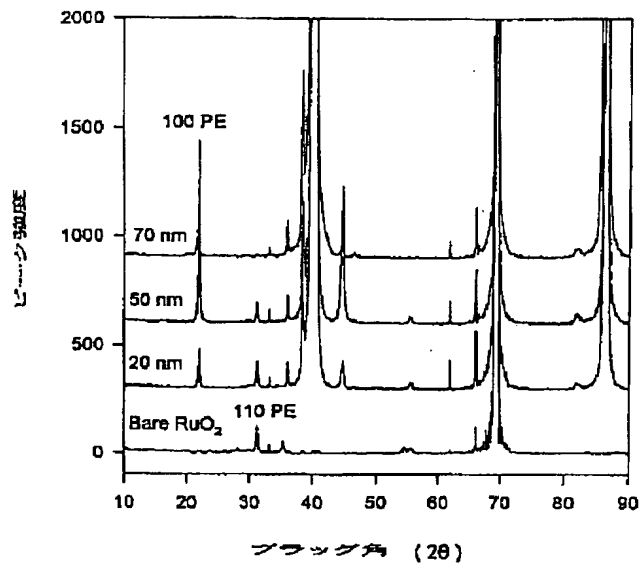
【図3】



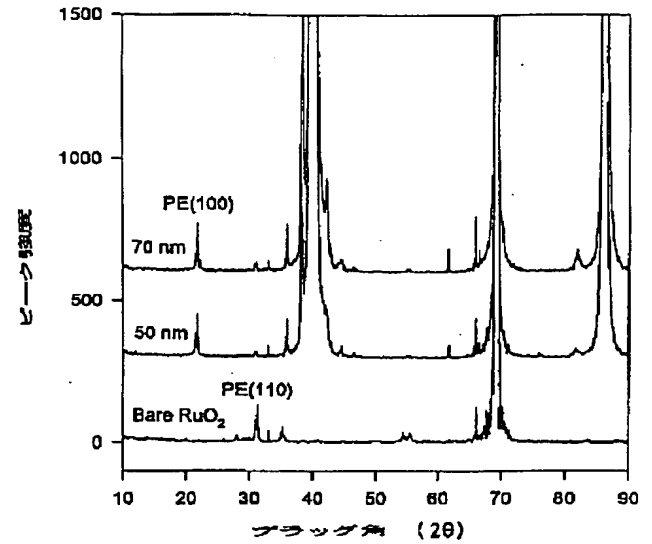
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 G 7/06				
H O 1 L 27/04				
21/822				
27/108				
21/8242				
		7735-4M	H O 1 L 27/10	6 5 1
(72) 発明者	セシュ ビー. デス			
	アメリカ合衆国, 24060 バージニア州			
	ブラックスバーグ, マクリーン コート,			
	3006			